

627 Edmund O. von Lippmann: Ueber zwei merkwürdige Zersetzungsproducte des Rohrzuckers.

(Eingeg. am 13. December.)

Beim Auseinandernehmen einer seit längerer Zeit nicht mehr benutzten Zweigleitung für Deckkläre in der Fabrik N. zeigte sich eine auffällige Erscheinung: die Rohre waren nämlich theilweise mit einer dichten, schwarzen, geruch- und geschmacklosen, fast trockenen Masse angefüllt, die sich ohne Schwierigkeit aus ihnen entfernen liess, alle Eigenschaften der sog. Huminstoffe aufwies und offenbar durch allmähliche Umbildung aus der zuletzt im Rohrstrange stehen gebliebenen, concentrirten, reinen Zuckerlösung, bei ziemlich hoher Temperatur (35—40° C.), hervorgegangen war.

Versuche, aus der schwarzen Masse eine einheitliche Substanz zu isoliren, etwa eine der sog. Huminsäuren, lieferten kein Ergebniss; dagegen wurde zufälliger Weise beobachtet, dass Alkohol aus ihr einen löslichen und krystallisirbaren Stoff auszog, aus dem, nach wiederholtem Umkrystallisiren, fractionirten Fälln mit Bleiessig, Lösen und Entfärben mit Knochenkohle u. s. f. zwei Säuren rein gewonnen werden konnten. Die Eine erwies sich als Mellithsäure oder Benzolhexacarbonsäure, $C_6(COOH)_6$; sie krystallisirte in feinen, seidenglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln, ergab beim Erhitzen mit Kalk Benzol und lieferte ein Baryumsalz $C_{12}Ba_3O_{12} + 3H_2O$, das in Wasser und Alkohol unlöslich war, ein weisses glänzendes Pulver darstellte und nach Untersuchung Hrn. O. Hahn's, Chemikers der hiesigen Raffinerie, 51.29 pCt. Ba enthielt (ber. 51.39 pCt.); die andere Säure war Pyromellithsäure oder Benzoltetracarbonsäure, $C_6H_2(COOH)_4$, krystallisirte in weissen Tafeln, die bei 265° schmolzen, löste sich leicht in Wasser und Alkohol und gab ein Baryumsalz, das vorsichtig getrocknet der Formel $C_{10}H_2Ba_2O_8$ entsprach und 52.35 pCt. Ba enthielt (ber. 52.29 pCt.). Bekanntlich spaltet sich Pyromellithsäure bei der trockenen Destillation der Mellithsäure ab.

Seit Schulze die Mellithsäure als Oxydationsproduct des Kohlenstoffs beobachtete (diese Berichte 4, 802), ist ihre Entstehung wiederholt bei ähnlichen Vorgängen festgestellt worden, z. B. bei der Elektrolyse von Alkalien mittels Retortenkohle, bei der Behandlung von Kohle mit Natriumhypochlorid (Bartoli und Paposogli, Gazz. 12, 113; 15, 446), und bei der Entwicklung schwefliger Säure durch Kochen von Kohle oder Zucker im Ueberschuss mit Schwefelsäure (Gautier, Bull. III, 11, 389). Dass aber ein analoger Oxydationsprocess auch bei mittlerer Temperatur und ganz allmählich vor sich gehen kann, war meines Wissens bisher nicht bewiesen, wenn auch auf Grund des Vorkommens mellithsaurer Verbindungen

in Kohlenlagern sehr wahrscheinlich; aromatische Stoffe, z. B. Brenzcatechin und Protocatechusäure, sind zwar, wie aus den Kohlenhydraten selbst, so auch aus den Huminstoffen erhalten worden (Hoppe-Seyler, Z. phys. Chem. 13, 66; Demel, Mon. f. Chem. 3, 769), jedoch nur bei sehr hohen Wärmegraden und unter der Einwirkung schmelzender Alkalien.

628. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Vanillin.

(Eingegangen am 13. December.)

An den steilen Felsenabhängen der Schiltalp oberhalb Mürren (Lauterbrunner Thal) tritt die Orchidee *Nigritella suaveolens*, die man sonst in zwar zahlreichen, aber vereinzelt Exemplaren findet, an manchen Stellen in Form eines dichten Rasens auf, so dass die überhängenden schwarzvioletten Blütenköpfchen den Boden völlig bedecken; während in der Niederung der Duft ihrer Blüten nur schwach, zuweilen selbst kaum merklich ist, strömen sie auf diesen Höhen ein intensives Aroma aus, das weithin merklich wird und ganze Schaaren von Schmetterlingen und Netzflüglern anlockt. Der ausgesprochene Vanillegeruch der Pflanze munterte zum Versuche auf, das Vorhandensein von Vanillin festzustellen, und es wurde daher eine grössere Menge der Blütenköpfchen gesammelt; obwohl es sich erst nach einigen Tagen, als dieselben schon ziemlich verwelkt waren, möglich erwies, sie zu zerkleinern und mit Alkohol und Aether zu extrahiren, wurde doch ein namhafter, herrlich nach Vanille riechender Rückstand erhalten, der, mit Bleizucker und zuletzt mit wenig Bleiessig geklärt und sodann mit heissem Ligroin behandelt, mit ausnehmender Leichtigkeit eine allerdings nur geringe Krystallisation von Vanillin lieferte. Die Substanz krystallisirte in zarten weissen Nadeln, schmolz nach Bestimmung Hrn. O. Hahn's bei 81.5° , löste sich leicht in Alkohol und Aether, wirkte reducirend und gab mit Eisenchlorid die bekannte blaue Färbung; die Baryumverbindung entspricht der Formel $(C_8H_7O_3)_2 \cdot Ba$ und enthielt 31.39 pCt. Ba.

Ausser dem Vanillin ist im Extracte der *Nigritella* noch eine andere, entschieden nach Heliotropin oder Piperonal riechende Substanz vorhanden, die zu fassen jedoch nicht gelang.